

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10106555 A**

(43) Date of publication of application: **24.04.98**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/32**

**H01M 4/26**

**H01M 4/62**

(21) Application number: **08254350**

(22) Date of filing: **26.09.96**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **OKAMOTO TOSHIRO  
EZAKI KENJI**

(54) **MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR  
ALKALINE BATTERY**

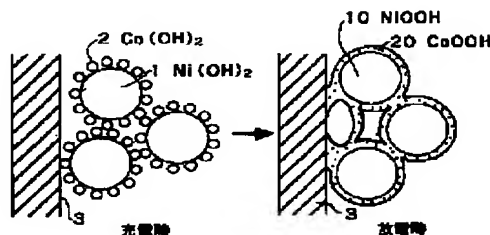
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an even conductive network, and to improve utilization factor of the active material by filling a porous metal electrode base material with the paste, which includes the electrode active material, cobalt chloride and water, and improving the dispersibility of the cobalt compound in the paste.

SOLUTION: In this manufacture of electrode, cobalt chloride is used as a cobalt compound, and furthermore, the paste, which includes water, is used. The cobalt chloride has high solubility in relation to water, and exists in the dissolved condition in the paste, which includes water, and distributed in the remarkably even condition. This paste is filled in a porous metal electrode base material so as to form an even conductive network. In this network, fine cobalt hydride grains 2 are adhered to a nickel hydride grain 1 so that the cobalt hydride grains 2 have a remarkably large surface area. With this structure, at the time of discharging, a CoOOH bridge 20 for connecting both NiOOH grains 10

to each other and foaming nickel base material 3 is formed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 106555

(43) 公開日 平成10年(1998)4月24日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/26

4/26

Z

4/62

4/62

C

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 5 4 3 5 0

(22) 出願日 平成8年(1996)9月26日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 岡元 敏郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 江崎 研司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

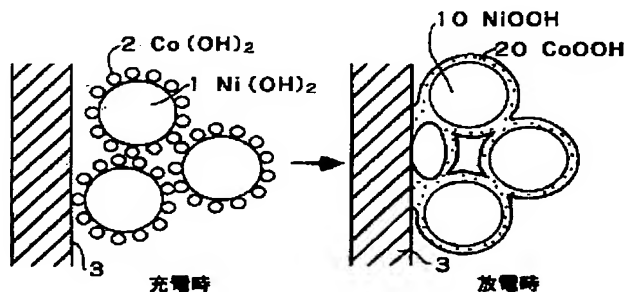
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ペースト中のコバルト化合物の分散性を高めることにより、均一な導電性ネットワークを形成し、以て活物質の利用率を向上させる。

【解決手段】 電極活物質と塩化コバルト及び水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填する。塩化コバルトは水に対する溶解度が高いため、ペースト中のコバルトの分散性が向上し、充放電時に導電性ネットワーク 20 が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極活物質と塩化コバルト及び水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填することを特徴とするアルカリ電池用電極の製造方法。

【請求項 2】 電極活物質とコバルト化合物及び過酸化水素水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填することを特徴とするアルカリ電池用電極の製造方法。

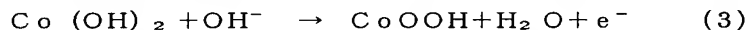
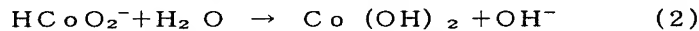
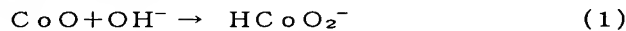
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、Ni-MH電池などのアルカリ電池に用いられる水酸化ニッケル電極の製造方法に関する。さらに詳しくは、コバルトを活物質に添加して高い出力密度及びエネルギー密度をもつアルカリ電池の電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池は、信頼性が高いこと、小型軽量化及び高容量化が可能であることなどの理由により、各種ポータブル機器や産業用の電源として広く用いられている。そしてアルカリ蓄電池の正極には、主として水酸化ニッケルからなる活物質をもつ水酸化ニッケル\*



なお、従来のペースト充填法における金属コバルトあるいはコバルト化合物の添加方法としては、臭化コバルト( $\text{CoBr}_2$ )を水素還元したものをペースト中に添加する方法、酢酸コバルトとして添加する方法などが知られている。また特開昭59-128766号公報には、シュウ酸コバルトを水素還元することで得られたコバルト粉末を添加する技術が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが従来のペースト充填法では、コバルト化合物あるいは金属コバルトを粉末としてペースト中に添加する方法であるために、ペースト中のコバルト化合物あるいは金属コバルトの分散が不均一となり、多孔質金属電極基材への充填状態においてもコバルト化合物あるいは金属コバルトの分散が不均一となっていた。そのため充電時における上記(1)式と(2)式の反応が不均一に生じたり、反応が円滑に進行しなかったりして、均一な導電性ネットワークの形成が困難となり、活物質の利用効率低下による電池容量及び電池出力の低下を招いていた。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、ペースト中のコバルト化合物の分散性を高めることにより、均一な導電性ネットワークを形成し、以て活物質の利用効率を向上させることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項 1 に記載のアルカリ電池用電極の製造方法の特徴は、

\*ル電極が用いられている。

【0003】この水酸化ニッケル電極は、多孔質金属からなる電極基材に活物質を充填することで製造されている。活物質を充填する方法としては、例えば特開平5-151965号公報に、水酸化ニッケルを主とする活物質材料を結着剤とともに多孔質電極基材に物理的に充填する方法が開示されている。この方法は、一般にペースト充填法と称されている。

【0004】ところで、活物質とともに金属コバルト、酸化コバルト( $\text{CoO}$ )あるいはフッ化コバルト( $\text{CoF}$ )などのコバルト化合物を含ませるのが望ましいことが知られている。金属コバルトあるいはコバルト化合物の存在により、充放電を繰り返した時に水酸化コバルト及び $\text{CoOOH}$ が生成し、多孔質金属電極基材と活物質との電気的接触性が向上するため、いわゆる導電性ネットワークの形成により活物質の利用効率が向上する。

【0005】つまり、コバルト化合物を含む電極では、充電時に次式(1)式及び(2)式の反応が生じ、放電時には次式(3)式の反応が生じるため、導電性ネットワークが構築される。

電極活物質と塩化コバルト及び水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填することにある。また上記課題を解決する請求項 2 に記載のアルカリ電池用電極の製造方法の特徴は、電極活物質とコバルト化合物及び過酸化水素水を含むペーストを多孔質金属電極基材に充填することにある。

## 【0009】

【発明の実施の形態】請求項 1 に記載の製造方法では、コバルト化合物として塩化コバルトを用い、さらに水を含むペーストを用いている。塩化コバルトは、25℃における100gの水への溶解度が56.2gと高い。したがって塩化コバルトは、水を含むペースト中に溶解状態で存在するため、きわめて均一な分散状態となり、そのペーストを多孔質金属電極基材に充填することにより均一な導電性ネットワークを構築することができる。

【0010】ペースト中の塩化コバルトの添加量は、活物質100重量部に対して1~30重量部の範囲とすることが望ましい。塩化コバルトの添加量が1重量部より少ないと添加した効果が現れず均一な導電性ネットワークの形成が困難となり、30重量部より多く添加しても効果が飽和するとともに、活物質の相対的な減少により電池容量が低下する。

【0011】水の添加量は、ペーストの粘度あるいは活物質の必要添加量などによって異なるが、添加される塩化コバルトを完全に溶解できる量以上添加することが望ましい。水の添加量が塩化コバルトを飽和濃度とする量

未満であると、溶解していない塩化コバルトの分散が不均一となり、その分導電性ネットワークの形成が不均一となる。

【0012】また請求項2に記載の製造方法では、コバルト化合物と過酸化水素水を含むペーストを用いている。コバルト化合物と過酸化水素水とを共存させることにより、コバルト化合物はきわめて微細な粒子となりペースト中の分散性が向上する。このように微細な粒子となる理由は、過酸化水素による酸化反応によりコバルト化合物に水酸基が生成し、親水性が向上するからと考えられる。さらに、過酸化水素との反応熱によりペーストの温度が上昇するため、コバルト化合物の溶解度が向上し分散性が向上する作用も貢献していると考えられる。

【0013】また過酸化水素は、コバルト化合物と反応した後に水となるから、水を用いたペーストにおいて不純物となることなく好適である。請求項2にいうコバルト化合物としては、有機・無機を問わず各種のものを利用することができるが、ジイソプロポキシコバルトなどの有機コバルトを用いることが好ましい。有機コバルトは過酸化水素との反応性が高く、容易にコロイド状の微細な粒子となる。

【0014】ペースト中のコバルト化合物の添加量は、活物質100重量部に対して1〜30重量部の範囲とすることが望ましい。コバルト化合物の添加量が1重量部より少ないと添加した効果が現れず均一な導電性ネットワークの形成が困難となり、30重量部より多く添加しても効果が飽和するとともに、活物質の相対的な減少により電池容量が低下する。

【0015】過酸化水素の添加量は、コバルト化合物の種類によって異なるが、コバルト化合物100重量部に対して100〜200重量部の範囲とすることが望ましい。過酸化水素の添加量が100重量部より少ないと粗大なコバルト化合物粒子が残存し、分散性が不均一となって均一な導電性ネットワークの形成が困難となる。また200重量部より多く添加しても効果が飽和するとともに、活物質の相対的な減少により電池容量が低下する。

【0016】過酸化水素水の濃度は、上記した添加量の範囲で過酸化水素を含めば特に制限されない。またその添加時期は、コバルト化合物と過酸化水素水を予め混合したもの、またはペーストに混合してもよいし、活物質とコバルト化合物及び水とを含むペーストに過酸化水素水を添加することもできる。本発明に用いられる多孔質金属電極基材としては、焼結ニッケル基材あるいは発泡ニッケル基材を代表的に用いることができる。場合によっては、ニッケルに限らず金、白金、パラジウムなどの貴金属の焼結体あるいは発泡体を用いることもできる。

【0017】また本発明にいう活物質としては、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )が用いられる。そしてペー

スト中には、上記した必須成分以外に、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤、カーボンブラックなどの充填剤、あるいはアルコールなどの有機溶剤を、必要に応じて適量混合して用いることができる。なお、上記ペーストを多孔質電極基材に充填するには、ヘラやアプリケーションによって刷り込む方法、あるいはノズル噴射で吹き込む方法など、従来公知の手段を用いることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 活物質としての水酸化ニッケル粉末を100重量部と、塩化コバルト粉末14重量部、結着剤としてのCMC1.5重量部、エタノールに分散されたカーボンブラック分散液(カーボンブラック濃度10重量%)11重量部、及び純水50重量部を混合し、さらにボールミルにて48時間分散して、ペーストを調製した。なお、このペースト中には、塩化コバルトが金属コバルト換算で6重量%含まれている。

【0019】次に三次元網目構造を有する発泡ニッケル電極基材(「セルメット#7」住友電工(株)製、目付量 $370\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ1.6mm)を用意し、ヘラを用いて上記ペーストを充填した。ペーストの充填量は、発泡ニッケル電極基材 $25\text{cm}^3$ あたり3gである。そして $60\sim 80^\circ\text{C}$ に加熱して十分に乾燥させた後、幅50mm、長さ50mmの電極を $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレスにより厚さを0.45mmとした。そしてリード板をスポット溶接して取付け、正極を作製した。対極として、正極に比べて十分大きな(10倍程度)容量をもつ焼結式カドミウム電極を用い、正極で容量が制限となる電池を作製した。

【0020】この電池を室温で24時間、 $40^\circ\text{C}$ で6時間放置して熟成・エージングした後、充放電を3回繰り返し、完全充電してから、正極活物質質量あたり $200\text{mA}/\text{g}$ の放電を行い、放電時間に対する放電電圧を測定した。結果を図1に示す。この場合、放電電圧がゼロとなるまでに要する時間がこの電池の出力となる。また、完全充電してから正極活物質質量あたり $50\text{mA}/\text{g}$ の放電を行い、放電時間に対する放電電圧を測定した。結果を図2に示す。この場合、放電電圧がゼロとなるまでに要する時間がこの電池の容量となる。

【0021】(実施例2) ジイソプロポキシコバルト( $\text{Co}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ )粉末18重量部と30%過酸化水素水50重量部とをよく分散混合し、これに純水10重量部を加えてコバルト溶液を調製した。一方、水酸化ニッケル粉末100重量部と、CMC1.5重量部、エタノールに分散されたカーボンブラック分散液(カーボンブラック濃度10重量%)11重量部、及び純水22重量部を混合し、さらにボールミルにて48時間分散して、ニッケルペーストを調製した。

【0022】上記ニッケルペースト全量に上記コバルト溶液全量を加え、よく攪拌した後さらにボールミルにて48時間分散して、ペーストを調製した。なお、このペースト中には、コバルトが金属コバルト換算で6重量%含まれている。このペーストを用い、実施例1と同様にして正極を作製した後、実施例1と同様に電池化し同様にして放電電圧を測定した。結果を図1及び図2に示す。

【0023】(比較例) 水酸化ニッケル粉末100重量部と、金属コバルト粉末2重量部、酸化コバルト(CoO)粉末5重量部、CMC1.5重量部、エタノールに分散されたカーボンブラック分散液(カーボンブラック濃度10重量%)11重量部、及び純水50重量部を混合し、さらにボールミルにて48時間分散して、ペーストを調製した。なお、このペースト中には、コバルトが金属コバルト換算で6重量%含まれている。

【0024】このペーストを用い、実施例1と同様にして正極を作製した後、実施例1と同様に電池化し同様にして放電電圧を測定した。結果を図1及び図2に示す。

(評価) 図1及び図2より、実施例1の方法で得られた電池は比較例の従来の方法で得られた電池に比べて、出力が30%向上し容量が9%向上している。また実施例2の方法で得られた電池は、比較例の従来の方法で得られた電池に比べて、出力が25%向上し容量が7%向上している。

【0025】このようになる理由は以下のように推察される。すなわち、実施例の方法では、図3に示すように、水酸化ニッケル粒子1に微細な水酸化コバルト粒子2が付着し、水酸化コバルト粒子2はきわめて表面積が大きな状態となっている。そのため放電時にはNiOOH粒子10どうし及び発泡ニッケル基材3を連結するC

oOOHブリッジ20が形成され、導電性ネットワークが形成される。

【0026】しかし比較例では、図4に示すように水酸化ニッケル粒子1に粗大な水酸化コバルト粒子2が付着した状態となる。そのため放電時にCoOOH20が形成されても、CoOOH20どうしが繋がらず、導電性ネットワークの形成が不十分となる。

【0027】

【発明の効果】すなわち本発明のアルカリ電池用電極の製造方法によれば、均一な導電性ネットワークが形成されるため活物質の利用率が向上し、高出力・高容量のアルカリ電池を容易にかつ確実に形成することができる。また従来の方法で電池を形成した場合、電解液を加えてからコバルト化合物を水酸化コバルトとして分散させるための熟成・エージング期間が数日間必要であったが、この期間を短縮することができ生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】200mA/g放電時の経過時間と放電電圧の関係を示すグラフである。

【図2】50mA/g放電時の経過時間と放電電圧の関係を示すグラフである。

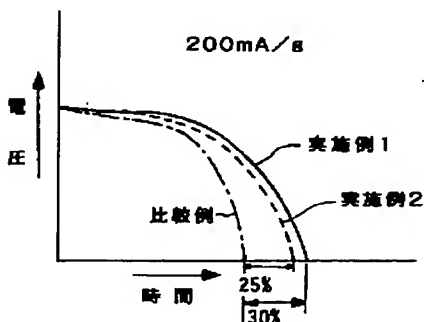
【図3】実施例の方法で製造された電極の作用を示す説明図である。

【図4】比較例の方法で製造された電極の作用を示す説明図である。

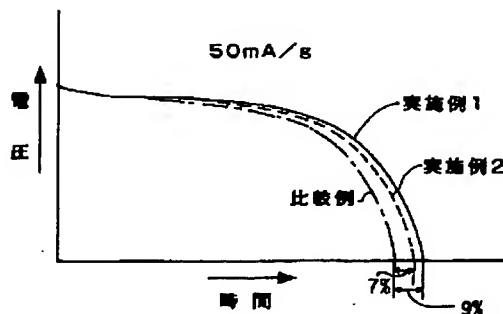
【符号の説明】

1 : 水酸化ニッケル (Ni(OH)<sub>2</sub>、活物質)  
2 : 水酸化コバルト (Co(OH)<sub>2</sub>)      3 : 発泡ニッケル電極基材  
10 : NiOOH      20 : CoOOH

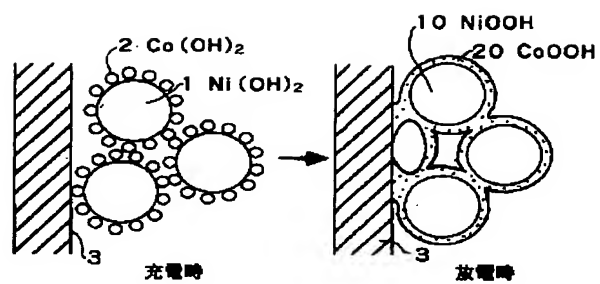
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

